

Silica glass substrates and their selection

Patent Number: EP1219575
Publication date: 2002-07-03
Inventor(s): SHIBANO YUKIO (JP); TAKEUCHI MASAKI (JP); WATABE ATSUSHI (JP); TSUKAMOTO TETSUSHI (JP)
Applicant(s): SHINETSU CHEMICAL CO (JP)
Requested Patent: ☐ [EP1219575](#)
Application Number: EP20010310754 20011221
Priority Number(s): JP20000397364 20001227
IPC Classification: C03C15/02; C03C19/00
EC Classification: [C03C19/00](#), [C03C15/02](#)
Equivalents: ☐ [JP2002201042](#), ☐ [US2002078710](#)
Cited Documents: [US4274907](#); [USH532H](#); [JP11335140](#); [JP2000302482](#)

Abstract

A silica glass substrate is obtained by polishing, cleaning, drying and etching a silica glass substrate slice. When the substrate on one surface is treated with a reactive reagent, defects having a size of at least 0.3 μm in a direction parallel to the substrate major surface are absent on the substrate surface. The silica glass substrate, in which no submicron defects manifest on the substrate surface even when treated as by cleaning or etching, serves as a reticle for use in photolithographic IC fabrication, achieving an improved manufacturing yield in the semiconductor



device fabrication and microelectronic system fields.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201042

(P2002-201042A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード* (参考)

C 0 3 C 15/00

C 0 3 C 15/00

Z 2 H 0 9 5

G 0 3 F 1/14

G 0 3 F 1/14

B 4 G 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-397364 (P2000-397364)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000.12.27)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 竹内 正樹

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社精密機能材料研究所
内

(72) 発明者 渡部 厚

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社精密機能材料研究所
内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカガラス基板及びその選別方法

(57) 【要約】

【解決手段】 スライスされたシリカガラス基板原料に研磨を行って、洗浄、乾燥した後、エッチングして得られるシリカガラス基板であって、反応性の薬品で処理をした場合に、基板表面に平行な方向に0.3 μ m以上の欠陥が基板表面に存在しないことを特徴とするシリカガラス基板。

【効果】 本発明によれば、IC等の製造において重要な光リソグラフィ法において使用されるレチクル用シリカガラス基板で、洗浄やエッチング等の処理を施しても基板表面に0.3 μ m以上の微細欠陥が発現しないシリカガラス基板を用いることにより、半導体デバイス製造やマイクロシステム分野の歩留まりの向上が達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スライスされたシリカガラス基板原料に研磨を行って、洗浄、乾燥した後、エッチングして得られるシリカガラス基板であって、反応性の薬品で処理をした場合に、基板表面に平行な方向に $0.3\mu\text{m}$ 以上の欠陥が基板表面に存在しないことを特徴とするシリカガラス基板。

【請求項2】 エッチングによるシリカガラス基板原料の除去量が、基材の厚さ方向に $0.2\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載のシリカガラス基板。

【請求項3】 反応性の薬品が、酸性又はアルカリ性薬品であることを特徴とする請求項1又は2に記載のシリカガラス基板。

【請求項4】 スライスされたシリカガラス基板原料に研磨を行って、洗浄、乾燥した後、エッチングして得られたシリカガラス基板を検査して、基板表面に平行な方向に $0.3\mu\text{m}$ 以上の欠陥が基板表面に存在しないシリカガラス基板を選ぶことを特徴とするシリカガラス基板の選別方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に半導体関連電子材料のうち最先端用途のレチクル用シリカガラス基板や、マイクロエレクトロニクス、マイクロ分析等の分野で用途の拡大が期待される、シリカガラス基板又はシリカガラスチップ等において利用されるシリカガラス基板及びその選別方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】レチクル用シリカガラス基板の品質としては、基板上の欠陥サイズ及び欠陥密度、平坦度、面粗度、材質の光化学的安定性、表面の化学的安定性等が挙げられる。このうち、基板上の欠陥に関する品質はICの高精細化のトレンドに伴ってますます厳しくなっている。

【0003】これに対してレチクル用シリカガラス基板の欠陥品質も年々改良されてきたが、実質約 $0.3\mu\text{m}$ 以下のサイズの凹欠陥が存在している基板が使用されていた。これは集光ランプによる衛生上問題にならない照度での目視検査や、自動欠陥検査装置による欠陥検査においては、パーティクル等の凸欠陥に比べるとキズ等の凹欠陥の感度が低く、実質上約 $0.3\mu\text{m}$ 以下の凹欠陥を検出する確率が非常に低いという検査上の制約があったため、基板の品質向上対策の遅れにつながっていた。

【0004】また、見かけ上 $0.3\mu\text{m}$ 以下の凹欠陥が存在しない基板においても、洗浄等の操作で使用する薬品によって、極微細な凹欠陥が拡大したり、残留歪みが解放されたりして、いわゆる潜傷の顕在化が起こることが問題になっている。

【0005】更に、次世代マスクとして期待されている

位相シフトマスク等においては、シリカガラス表面を積極的にエッチング処理を施す工程が存在し、この際に基板表面の潜傷が顕在化することが問題になっている。

【0006】このように石英基板と反応性の薬品によって顕在化する潜傷については、従来注目されることが無く、研磨後の基板表面上に欠陥が無ければ問題ないとされてきており、レチクルの不良率の素因を不明確化する一因となってきた。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、薬品の作用によって潜傷が顕在化することがなく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上の凹欠陥が無いシリカガラス基板及びそのようなシリカガラス基板の選別方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明は上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、研磨を行って、洗浄した後、好ましくは厚さ方向に $0.2\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ エッチングして得られ、反応性の薬品で処理をした場合に、基板表面に平行な方向に $0.3\mu\text{m}$ 以上の欠陥が基板表面に存在しないシリカガラス基板を用いることにより、半導体デバイス製造やマイクロシステム分野の歩留まりが向上することを発見し、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】従って、本発明は、(1)スライスされたシリカガラス基板原料に研磨を行って、洗浄、乾燥した後、エッチングして得られるシリカガラス基板であって、反応性の薬品で処理をした場合に、基板表面に平行な方向に $0.3\mu\text{m}$ 以上の欠陥が基板表面に存在しないことを特徴とするシリカガラス基板、(2)エッチングによるシリカガラス基板原料の除去量が、基板の厚さ方向に $0.2\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ であることを特徴とする(1)記載のシリカガラス基板、(3)反応性の薬品が、酸性又はアルカリ性薬品であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のシリカガラス基板、(4)スライスされたシリカガラス基板原料に研磨を行って、洗浄、乾燥した後、エッチングして得られたシリカガラス基板を検査して、基板表面に平行な方向に $0.3\mu\text{m}$ 以上の欠陥が基板表面に存在しないシリカガラス基板を選ぶことを特徴とするシリカガラス基板の選別方法を提供するものである。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明のシリカガラス基板は、常法によって製造した石英ガラスインゴットを成型、アニール、スライス加工、粗研磨加工を経た後、最終的な表面品質を決定する精密研磨工程において、研磨布、研磨剤を適当に選んで仕上げ研磨面を作成し、これをエッチングすることによって得られ、反応性の薬品で処理をした場合に、基板表面に平行な方向に $0.3\mu\text{m}$ 以上の欠陥が基板表面に存在しないものである。

【0011】上記のシリカガラス基板の製造において、

その精密研磨工程のみでは、最適の研磨布、研磨剤の組み合わせで仕上げ研磨面を作成したとしても、ある確率で潜傷が存在し、洗浄やエッチング処理等のプロセスで欠陥が顕在化することがある。

【0012】そこで、本発明では、得られた仕上げ研磨面をエッチング処理することによって潜傷を顕在化させた後に、顕微鏡検査によって $0.3\mu\text{m}$ 以上の欠陥が存在しない基板を選別することで、無潜傷の基板を得ることができる。これは、一旦エッチングによって欠陥が顕在化しなかったシリカガラス基板は、続けて洗浄処理やエッチング処理を行っても発生する欠陥は皆無であるからである。

【0013】仕上げ研磨面のエッチング処理用の薬品としては、シリカガラスと反応性の薬品ならばいずれでもよいが、濃硝酸、希硝酸、バッファード硝酸等のフッ素イオンを含む化合物が好ましい。該薬液中に界面活性剤や反応制御剤が入っていてもよい。適当なエッチング速度で均一にエッチングされる薬液条件が好ましい。

【0014】例えば硝酸の場合、 $0.2\mu\text{m}$ 以上のエッチング量になるように浸漬処理をすれば欠陥の顕在化数は飽和する(図1)。この処理において欠陥が顕在化しなかった基板に対し、更に硝酸でエッチング処理を施しても欠陥が顕在化することはなくなる(図1、基板A)。逆に、この処理において $0.2\mu\text{m}$ 未満のエッチング量では、顕在化欠陥数が飽和していないため無潜傷基板と誤判断する確率が高くなるおそれがある(図1、基板B)。なお、図1において、エッチング量は、上記エッチング処理用の薬品でエッチングした厚さと、後述する反応性薬品で処理した厚さとの総和である。

【0015】但し、いずれの場合も、エッチング量を $0.5\mu\text{m}$ より大きくすると、理論的には問題ないが、実質上処理薬液が無駄であるし、均一にエッチングすることが難しく、面荒れが生ずるといった別の問題が発生する場合がある。従って、該シリカガラス基板のエッチング処理量は $0.2\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

【0016】本発明において、研磨を行って、洗浄した後、エッチングして得られたシリカガラス基板を反応性の薬品で処理をした後に顕在化する欠陥が、基板表面に平行な方向に $0.3\mu\text{m}$ 以上としているが、これは現状の欠陥検査の検出能力に依存した値である。即ち、更に感度の高い検査方法を採用した場合でも、エッチング条件を検討することでより微細な欠陥や潜傷への対応が可能となることは、容易に類推できることである。

【0017】ここで、本発明の反応性の薬品とは、洗浄工程やエッチング工程等で用いられる酸性又はアルカリ性の薬品が挙げられる。酸性の薬品としては、例えばフッ化水素酸、バッファードフッ酸、フッ化アンモニウム、一水素二フッ化アンモニウム、ホウフッ化水素酸等のフッ素イオンを含む化合物、硫酸、硝酸、塩酸、酢

酸、クエン酸、リンゴ酸、シュウ酸、過塩素酸等が挙げられ、特にフッ素イオンを含む化合物が好ましい。アルカリ性の薬品としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、アミン類等が挙げられる。また、これらの酸性又はアルカリ性の薬品にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ジオクチルスルホサクシネート等の界面活性剤やトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ゼオライト、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等のキレート剤等を成分として含むものも本発明の反応性の薬品に含まれる。更に、気相でエッチングするいわゆるドライエッチングで使用される四フッ化炭素、三フッ化メタン、六フッ化硫黄、フッ化水素等の気体も挙げられる。

【0018】なお、本発明において、基板表面上に存在する凹欠陥は、基板全面を実体顕微鏡等の顕微鏡で走査することによって発見することができ、原子間力顕微鏡等を用いて形状、サイズが決定される。この検査方法によって $0.3\mu\text{m}$ 以上の凹欠陥が検出可能である(特許第2705764号)。

【0019】

【実施例】以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0020】[実施例1] 成型、アニールされた石英ガラスインゴットをスライスして得たシリカガラス基板原料(6インチ)50枚をラッピング、粗研磨を行ったのち、最終精密研磨に導入した。スエードタイプの研磨布を用い、研磨スラリーとして粒径が数 10nm の研磨スラリーを用いてバッチ式両面研磨を行った。研磨終了後、洗浄・乾燥してからこの基板を1%硝酸水溶液で厚さ方向に $0.3\mu\text{m}$ エッチング処理した。この基板を実体顕微鏡で基板全面を走査して凹欠陥の全く無い45枚を取得した。

【0021】取得された無欠陥の45枚を10%硝酸水溶液で10分間処理を行って欠陥が発現するか調べた。実体顕微鏡で該基板を検査したところ、45枚のうち欠陥が発生した基板は1枚も無かった(不良率0%)。

【0022】[比較例1] 上記と同様にスライスされたシリカガラス基板原料(6インチ)45枚をラッピング、粗研磨を行ったのち、最終精密研磨に導入した。スエードタイプの研磨布を用い、研磨スラリーとして粒径が数 10nm の研磨スラリーを用いてバッチ式両面研磨を行った。研磨終了後、洗浄・乾燥してから、実施例1で行った1%硝酸によるエッチング処理を行わずに、取得された45枚を10%硝酸処理を行って欠陥が発現するか調べた。実体顕微鏡で該基板を検査したところ、45枚のうち5枚から欠陥が発現したことが確かめられた(不良率11%)。

【0023】

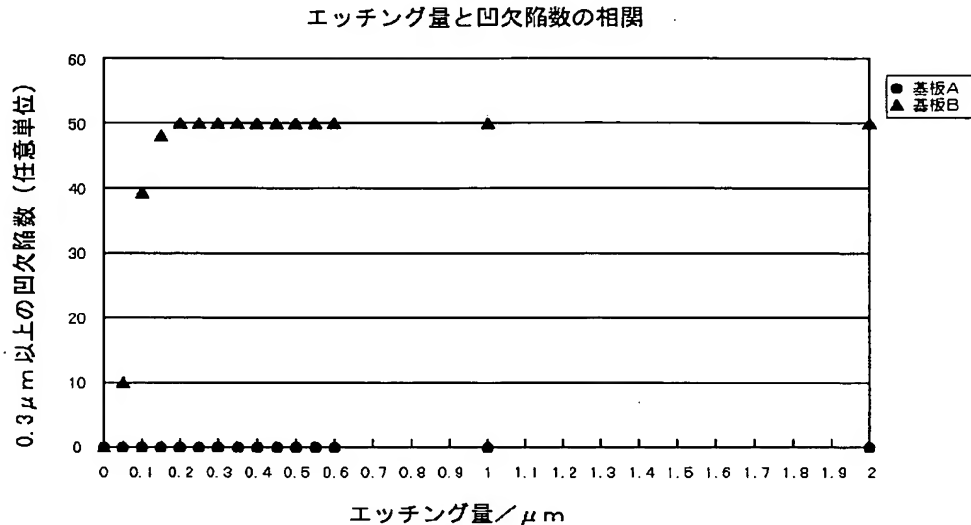
【発明の効果】本発明によれば、IC等の製造において重要な光リソグラフィー法において使用されるレチクル用シリカガラス基板で、洗浄やエッチング等の処理を施しても基板表面に $0.3\mu\text{m}$ 以上の微細欠陥が発現しないシリカガラス基板を用いることにより、半導体デバイ

ス製造やマイクロシステム分野の歩留まりの向上が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】エッチング量と凹欠陥数の相関を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 塚本 哲史
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社精密機能材料研究所
内

(72)発明者 柴野 由紀夫
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社精密機能材料研究所
内

Fターム(参考) 2H095 BA01 BC27
4G059 AA08 AB03 AC03 BB11 BB14